

(19) European Patent Office

(11) Publication Number:

EP 0 692 463 A1

(12)

APPLICATION OF EUROPEAN PATENT

(43) Publication date of the application:
01/17/96 Bulletin 1996/03

(51) Int'l Cl.⁸: **C 03 C 17/42**

(21) Deposit No.: 93420270.6

(22) Deposit Date: 06/23/93

(84) Designated contracting states:
BE DE ES FR GB IT SE

(30) Priority: 06/24/92 FR 9207992

(71) Applicant: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventors:
• Chartier, Pascal
F-91400 Orsay (FR)

- Azzopardi, Marie-José
F-75009 Paris (FR)
- Codazzi, Nathalie
F-95120 Ermont (FR)
- Chaussade, Pierre
F-45600 Sully sur Loire (FR)
- Naoumenko, Yves
F-45460 Bray en Val (FR)
- Gauthier, Fabienne
F-45600 Sully sur Loire (FR)
- Guiselin, Olivier
F-75016 Paris (FR)

(74) Attorney:
Le Vaguerèse, Sylvain Jacques and al
F-93300 Aubervilliers Cedex (FR)

(54) **Multilayer hydrophobic glass pane**

(57) The invention relates to a glass pane comprising a glass substrate covered, at least partly, with one or several layers and a hydrophobic-oleophobic coating and resistant to abrasion, comprising an essentially mineral sub-layer and a hydrophobic-oleophobic layer. Sub-layer density according to the invention is at least equal to 80% of that of the material making it up.

EP 0 692 463 A1

Description

The invention relates to a "non-wettable" glass pane (or glass screen) and its manufacturing process.

Glass panes described hereafter, are made up with mineral or organic glass. They are used, in particular, in vehicles, for example, in aeronautical, railroad or automobile industries. They may also be used in building construction field.

"Wettability" designates the tendency of polar or non-polar liquids to adhere to glass pane by forming an annoying film. It also designates a tendency to retain dust of all origins.

The presence of a liquid film or dust alters the vision across glass pane and reduces its transparency. To remedy these difficulties, it is known to cover glass panes with a non-wettable coating.

A known coating is obtained from a mixture made up with perfluoroalkylsilane and fluorinated olefin telomer as it is described in the patent application EP 452 723. Another known coating is the coating described in patent application EP 492 545. This coating has fluorinated alkylsilane as base. It appears that properties of these coatings degraded with time. It is particularly the case of vehicle glass panes which are subjected to climatic stresses (humidity, UV radiation, ...), but also to mechanical stresses due, for example, to windshield wiper friction and/or polishing or cleaning rags.

To improve resistance to climatic stresses, patent applications EP 407 189 and EP 476 510 describe a coating whose interface with glass pane is made irregular. Application EP 407 189 precisely describes the formation of obtained irregularity which is in the order of a micron, either with treatment of substrate surface, or with the presence of particles on substrate or incorporated into a sub-layer or into non-wettable layer. Patent application EP 476 510 describes the use of a sub-layer made irregular by an attack with hydrofluoric acid or with plasma action.

However, to obtain these coatings requires additional operation for forming these irregularities. On the other hand, it appears that resistance to abrasion of these coatings was not completely satisfactory.

The purpose of the invention is a non-wettable glass pane having improved

resistance to climatic stresses and which offers, on the other hand, improved mechanical resistance, particularly a glass pane which conserves its non-wettability properties in spite of abrasion.

Also, the purpose of the invention is a non-wettable functional glass pane whose durability is improved, particularly resistance to climatic stresses.

Glass pane according to the invention includes a substrate, particularly glass substrate, eventually covered, at least partly, with one or several functional layers and fitted with a coating comprising an essentially mineral sub-layer and a hydrophobic and oleophobic layer. Sub-layer density according to the invention is at least equal to 80% of the mass density of the material making it up. It is understood by "mass density", density of crystalline forms of the material making up the sub-layer. Sub-layer according to the invention has a strong density, preferably greater than 90% of the mass density of the material making it up.

Sub-layers proposed according to the invention are essentially mineral sub-layers, i.e. whose proportion of carbon element is low. They are essentially made up with material chosen from the following materials: Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x with x ranging between 0 and 2. SiO_pC_q with p ranging between 1 and 2 and q being 0 or 1, alone or in combination.

Advantageously, sub-layer according to the invention is also very hard. Preferably, its hardness is greater than glass hardness. It advantageously has a crystalline structure.

Noted improvement according to the invention is probably to be linked to the number and the type of bonds which are established between sub-layers and hydrophobic and oleophobic layer. In fact, they involve atomic configurations corresponding to strong covalent bonds. In addition, mechanical characteristics of sub-layers confer to the coating of the invention an improved resistance to abrasion. Without having this invention linked to this interpretation, sub-layer is then capable of absorbing mechanical stresses which spreads within with priority.

To obtain this result, it is fitted to form sub-layers with suitable thicknesses. Sub-layers in use according to the invention preferably have a thickness smaller than

80 Angströms. On the other hand, an increase of thickness beyond a certain limit are no longer providing considerable advantage and may degrade transparency quality of glass pane. For this reason, it is preferred to use layers whose thickness does not exceed 5000 Angströms.

According to an advantageous variation, the sub-layer is conductive, for example susceptible of evacuating electrostatic charges present on glass pane surface. Coating according to the invention provides two functions, i.e. an electrostatic protection to glass pane and a non-wettable function. Sub-layer may have a conductive metallic oxide as base.

(End of page 1)

It may also be doped with a constituent to confer to it satisfactory conductive properties. Preferably, the point is a sub-layer having as base tin oxide doped with fluorine, whose carrier rate is ranging between 10^9 and 10^{21} per square centimeter.

To form sub-layers used according to the invention, known techniques for forming such layers are generally applicable. Thus, it is possible to use one vacuum deposition technique (thermal evaporation, cathode pulverization ...). It can also be a technique with thermal or ionic decomposition of CVD (Chemical Vapor Deposition) type, of plasma CVD, or again of layers formed with pyrolysis of powder, solution or vapor.

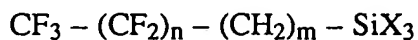
Sub-layers formed with pyrolysis are particularly suitable to the invention use, due to the fact that these layers are strongly adherent to the substrate, have good compactness and are crystalline.

Sub-layer according to the invention may be located on the glass substrate or on any type of layer, for example, a thin layer which can be eventually part of a layer stacking.

According to the invention, non-wettable layer is advantageously used as layer essentially made up with hydrolyzable fluorinated alkylsilanes. Preferably, they are monomolecular layers obtained from at least one fluorinated alkylsilane whose carbon chain, eventually branched, comprises at least six carbon atoms, carbon of the chain end (or ends) being completely substituted with fluorine. The layer may also be obtained from

fluorinated alkylsilanes or a mixture of fluorinated alkylsilanes and, eventually, from a mixture of fluorinated alkylsilanes with SiX_4 alkylsilane in which X is a hydrolyzable function.

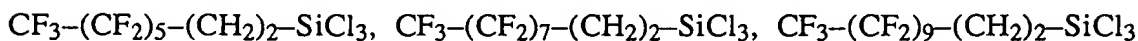
Fluorinated alkylsilane is preferably a perfluoroalkylsilane with general formula:



wherein:

- n is 0 to 12
- m is 2 to 5
- X is a hydrolyzable group, for example a chlorinated or alkoxy group.

Preferably, perfluoroalkylsilane is chosen from the group:



Above mentioned organosilanes have the particularity of fixing on sub-layer at surface reactive sites of sub-layer.

In choosing suitable conditions for use, there are formations of layers called bi-dimensional monomolecular layers with a thickness ranging between 10 and 50 Angströms. General structure of these layers is, for each organosilane, a covalent bond at the fixing point on the sub-layer and two covalent bonds with near-by organosilane molecules with two other hydrolyzable functions. The so formed layer is a mono-layer with polysilosane motives wherein organosilanes were regularly grafted.

Monomolecular layer has, toward its outside, fluorocarbon chains according to a regular arrangement, chain ends making up external side of the coated glass pane. According to the invention, at least chain ends are fluorinated, this fact confers to them, not only a particularly pronounced hydrophobic character, but also a high resistance to aging when glass pane is submitted to UV radiation.

According to the invention, a coating is obtained whose durability is improved, in

term of mechanical and chemical resistance. Contact angle of a water drop on the coating of the invention is greater than 60° and, advantageously greater than 75° after the coating being submitted to a 500 rpm abrasion of a grinding wheel according to standard ASTM D 1044-78 or after the coating being maintained for 4 hours in boiling demineralized water.

The invention also relates to the process for obtaining such coating.

The process particularly comprises the following steps:

- deposition of a hydrophobic layer on a substrate fitted with a dense and essentially mineral sub-layer, after an eventual cleaning of said layer, by putting the substrate fitted with the sub-layer, in contact with at least one fluorinated alkylsilane in a non-polar solvent. It may be a solution having as base fluorinated alkylsilane or a mixture of fluorinated alkylsilanes and, eventually, other silanes.

Cleaning operations and particularly those of the sub-layer are important steps because they determine the number of reactive sites susceptible of establishing a bond between the substrate and the sub-layer and between the sub-layer and the layer. It goes without saying that, the larger the number of sites, the more solidly fixed the coating to the substrate and particularly the more solidly the layer is fixed to the substrate. Cleaning allows eliminating absorbed contamination which opposes to a good fixation. It is to be noted that a vacuum deposited sub-layer does not require cleaning because it is possible to consider that it is clean at the vacuum chamber exit.

(End of page 2)

A process for obtaining glass pane according to the invention includes the following steps:

- eventual cleaning of the substrate surface to be coated.
- deposition of an essentially mineral sub-layer, sub-layer density being at least equal to 80% of the mass density of the material making it up.
- eventual cleaning of the sub-layer to be coated.
- deposition of a hydrophobic and oleophobic layer on said cleaned sub-layer.

Deposition of the sub-layer is obtained with decomposition of molecules and, advantageously, with pyrolysis.

Deposition of non-wettable layer is done by putting coated substrate of the sub-layer in contact with a solution having as base fluorinated alkylsilane or a mixture of fluorinated alkylsilanes and, eventually, other silanes in a non-polar solvent system. Reaction time is ranging between 5 and 30 minutes and, preferably, about 10 minutes.

The solution includes above mentioned type of alkylsilane, whose content varies from 2.10^{-3} to 5.10^{-2} mol/liter in a non-polar solvent system. Choice of solvent is not indifferent and influences the rate of grafted alkylsilanes on the substrate. Solvent system is made up with at least 80% by volume of non-polar solvent and 20% of chlorinated solvent(s). Non-polar solvent includes, preferably, a carbon chain whose length is in the same order of that of organosilane in use. In other words, the carbon number of solvent is globally identical, except for two to three carbon atoms, to the number of carbon atoms in the organosilane carbon chain. Preferably, non-polar solvent is chosen from n-hexadecane or iso-octane, trichloroethane, trichloroethylene, trichlorotrifluoroethane, and carbon tetrachloride. A particularly preferred system for the use of the invention is composed of a non-polar solvent.

Once treated, the support is ready to be used without having a need for subsequent heat treatment.

According to a variation of the invention, hydrophobic and oleophobic layer is deposited on at least one part of the essentially mineral sub-layer whose density is at least equal to 80% of the density of the material making it up, this sub-layer is a part of a functional stacking or being a functional layer itself.

According to a preferred variation, sub-layer is essentially made up with silicon oxide and, particularly, silicon dioxide.

It is understood by functional layer or functional stacking, a layer or stacking conferring particular properties to glass pane, particularly thermal, optical or electrical properties.

As functional stacking it is possible to mention, for example, an anti-reflective

stacking, a low-emissive and/or conductive stacking or any other type of stacking.

Glass pane according to the invention has, in addition to properties conferred by functional stacking, hydrophobic and oleophobic properties. In addition, resistance to climatic elements of the functional stacking, particularly of the silicon oxide layer, is improved with the presence of hydrophobic and oleophobic layer. This improvement is particularly considerable for functional layers deposited, for example, with vacuuming and used as external layers, i.e. layers subjected to climatic elements.

According to a preferred variation of the invention, glass pane comprises a glass substrate, an anti-reflective stacking whose last layer, i.e. the most apart from the substrate is a dense layer essentially made up with silicon oxide and a hydrophobic and oleophobic layer essentially made up with hydrolyzable fluorinated alkylsilanes such as those described above. Anti-reflective stacking is made up with an alternance of thin layers having high and low refraction indexes and made of dielectric material, last layer being a silicon oxide low index layer. Layers called low index layers preferably have a refraction index ranging between 1.38 and 1.65. Layers called high index layer have a refraction index higher than 1.85 and preferably, ranging between 2 and 2.45.

A preferred stacking of the invention is the stacking described in the patent application WO 92/04185, incorporated as reference in the application, wherein high index layer is a layer having as base niobium oxide and low index layer is a layer having as base silicon oxide. These layers are deposited, for example, with known vacuum techniques using reactive cathodic pulverization. Eventually, an intermediate layer may be placed between the stacking and the substrate, for example, a screen layer to the diffusion of alkaline such as the screen described in the non-published patent application FR 95/02102 incorporated as reference in the present application.

The function of such stacking is to reduce light reflection of glass pane therefore to increase its light transmission. Consequently, a so coated substrate has its transmitted light/reflected light ratio increased, this fact improves the visibility of objects placed behind it.

According to another variation of the invention, functional stacking is a low emissive

(End of page 3)

and/or conductive stacking.

Such stacking includes at least one conductive and/or low emissive layer having as base metallic oxide, particularly a doped metallic oxide, for example, indium oxide doped with tin (ITO) or tin oxide doped with fluorine (SnO_2F). Such stacking is, for example, described in the patent applications EP 544 577 and EP 500 445.

According to a preferred variation of the invention, stacking is the stacking described in patent application FR 2 704 545, incorporated as reference in the present invention.

In addition, stacking includes conductive and/or low emissive layer having as base metallic oxide(s), an inner coating with variable geometric thickness ranging between 90 nm and 135 nm and refraction index ranging between 1.65 and 1.90. This inner layer is located between the substrate and the conductive and/or low emissive layer. This last layer is coated with an "outer" layer with geometric thickness ranging between 80 nm and 110 nm and refraction index ranging between 1.40 and 1.65 and is essentially made up with silicon oxide. Inner coating is preferably made up itself with silicon oxycarbide and/or oxynitride.

The function of such stacking, in the building construction industries, is to increase reflection rate of glass pane, inner side of the piece, in the far infrared, radiation emitted by the piece. This fact allows improving the comfort of inhabitants, particularly in winter, by reducing energy loss due, for one part, to the leakage of this radiation to the outside through the glass pane. It is possible to use this product for its low resistivity properties, for example, to form heating glass panes by providing current inlets, particularly such as heating windshield or rear view mirror in an automobile.

Of course, any other type of functional stacking of layers or a functional layer may be proposed according to the invention insofar as the last layer, i.e. the most apart from the substrate, is an essentially mineral layer whose density is at least equal to 80% of that of a material making it up.

Glass panes prepared with coatings of the invention are, simultaneously, strongly

hydrophobic and oleophobic. They resist well to UV radiation, to chemical attacks and mechanical abrasion. They are advantageously used as anti-rain, anti-icing and anti-dirt ... glass panes or as functional glass panes whose durability is improved and in addition, having hydrophobic and oleophobic properties. They are particularly useful as glass panes in ground, aeronautical vehicles or in building construction industry.

Following non-limiting examples illustrate characteristics and advantages of the invention:

- example 1 compares coating durability of the invention with that of an inappropriate coating.
- examples 2 and 3 illustrate improved durability of a coating according to the invention.
- example 4 illustrates oleophobic properties of the coating of the invention.
- example 5 illustrates improves durability of an anti-reflective glass pane.

Durability of the coating according to the invention is measured with several tests.

Chemical resistance is measured either with boiling water test, or with the test called saline mist test.

Test with boiling water consists of plunging tested sample into boiling demineralized water for a given time. Then contact angle of a water drop on sample is measured.

Test with saline mist is described in the standard ISO 9227 and consists of plunging the substrate into a neutral saline mist obtained from salt of NaCl with 50 g/liter at 35°C and a pH ranging between 6.5 and 7.2.

Resistance to abrasion is measured with Taber test according to standard ASTM D 1044-78. Samples are submitted to the action of a grinding wheel of the CS-10F type under a charge of 500 grams. After a given number of rounds, contact angle of a water drop is measured.

Resistance to abrasion is also measured by submitting a 30 x 30 cm sample to a windshield wiper action. The force applied onto the sample by the wiper blade is about 45 N, blade frequency is 111 cycles/minute, a cycle being a to-and-from movement of the blade.

With regard to the blade, its hardness is about 70 Shore A.

Hardness is measured with the "Airco" test according to which layer to be tested is abraded for 10 rounds by a grinding wheel under a charge of 500 grams using the Taber machine according to standard ASTM 7044-78 and the number of formed scratches is counted with a microscope having an enlargement of 50X the sample to be tested. Hardness is expressed with the formula:

$$D = 10 - 0.18 R$$

wherein R is the average of the number of scratches counted in four squares of 2.54 cm side.

Roughness of sub-layer is measured with a profilometer "Talystep" marketed by Rank Precision Industry. A diamond point lightly touches the sample surface and records amplitude variations corresponding to present roughness. For these measurements, curvature radius of the point is about 5 microns, the charge is 30 milligrams and the speed is 5 microns per second. Peak to valley amplitude, representative of observed roughness was measured over a length of 50 μm .

(End of page 4)

EXAMPLE 1

Samples of floated silicon sodium calcic glass are carefully cleaned. Glass density is 2.4 gram/cm³.

A first series of samples is treated with a decane solution containing 4.10⁻³ mol/liter of perfluorosilane of formula: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-(\text{CH}_2)_2-\text{SiCl}_3$. Thickness of obtained layer, measured with reflectometry of X-ray is about 19 Angströms.

A second series of samples is prepared by depositing a silica layer with CVD Plasma (Chemical Vapor Deposition Plasma). According to infrared spectrum, obtained SiO_2 sub-layer does not have a high mass density and constitutes an inappropriate sub-layer according to the invention. This sub-layer is cleaned and covered with the same layer as in the first series of samples.

In the third series of samples, glasses coated with SiO₂ sub-layer obtained by putting the substrate in contact with a supersaturated silica solution obtained by adding water and silica gel into hydrofluoric acid until its content is equal to 2.5 mol/liter. Sub-layer thickness is about 450 Angströms and its density about 2.3 g/cm³, i.e. equal to mass density of silica (crystalline structure of cristobalite type). Previously cleaned sub-layer is coated with the same hydrophobic layer as for the previous series.

Contact angles of water drop are respectively 110°, 105° and 115°. After 2 then 4 hours in boiling water, measured angles are respectively 60° and smaller than 60° for the first series, 105° and 82° for the series corresponding to the invention and 20° after two hours in boiling water for the second series.

Contrarily to coatings corresponding to series 1 and 2, coating according to the invention has a contact angle greater than 60° after 2 hours, even 4 hours, in boiling water.

On the other hand, samples corresponding to series 1 and 3 are submitted to abrasion tests.

Contact angle of a water drop measured on samples are as follows:

Series	Taber rounds		
	100	200	500
1	75	65	< 60
3	90	81	76

In addition, windshield wiper test is done on series 1. After 15,000 cycles, contact angle of a water drop is smaller than 60°, a cycle corresponding to a to-and-from movement of the wiper.

This example illustrates improved resistance of sub-layer of the invention, contact angle being greater after an abrasion or chemical resistance test.

EXAMPLE 2

Three series of plates are prepared as in previous example, except sub-layer nature.

The fourth series of samples comprises a SnO_2 sub-layer doped with fluorine deposited with liquid pyrolysis. Precursor is tin dibutyl oxide and ammonium acetate in an organic solvent as described in the patent FR 1 036 647.

The fifth series of samples comprises plates having tin oxide (SnO_2) sub-layer obtained with liquid pyrolysis.

The sixth series includes plates having two sub-layers. First sub-layer is SiO_pC_q (with $1 < p < 2$ and $0 < q < 1$) deposited with CVD Plasma, and a SnO_2 sub-layer doped with fluorine deposited with pyrolysis, as described in the patent application FR 93/01545. Thickness of the assembly made up with these sub-layers is 1000 to 4000 Angströms.

Sub-layer densities are about 6.3 g/cm³ for the series 4, 5 and 6. These densities are to be compared with tin oxide density which is 6.9 g/cm³. In other words, sub-layer density is more than 90% of that of reference material.

Hardness measured according to Airco test are respectively 8.9, 9.1 and 8.6 for the series 4, 5 and 6. They are greater than glass hardness which is 7.3.

Plate roughness of series 4, 5 and 6 is 180, 240 and 300 Angströms. This roughness is relatively important. It is linked to the nature and mode for obtaining these sub-layers.

These plates are then cleaned and coated with the same hydrophobic layer as in example 1. Resistance tests are shown in the table below, giving contact angle of water drop before

(End of page 5)

and after resistance test.

Series	Initial	Boiling water test			Taber rounds		
		2 hr	4 hr	8 hr	100	200	500
4	120°	115	106	105	95	90	85
5	118°	106	108	85	89	90	86
6	115°	105	95	90	90	90	90

Windshield wiper test is done on series 4. After 100,000 cycles, contact angle of water drop is 90° and 80° after 160,000 cycles, a cycle corresponds to a to-and-from movement of the wiper blade.

These examples show improvement obtained by using a sub-layer according to the invention.

EXAMPLE 3

Three series of plates are prepared as in example 2, except for the sub-layer nature.

Series 7, 8 and 9 correspond to sub-layers with SiO_pC_q , TiO_2 and Ta_2O_5 as base.

Sub-layers with TiO_2 and Ta_2O_5 as base are obtained with vacuum deposition. Their thickness is few hundreds of Angströms. Sub-layer SiO_pC_q (with $1 < p < 2$ and $0 < q < 1$) is obtained with CVD (Chemical Vapor Deposition).

Measured densities are respectively 2.1, 3.6 and 7.4 for the series 7, 8 and 9. Mass densities of constituents corresponding are 2.3, 3.8 (crystalline structure of the anatase type) and 8.2. Sub-layer density is at least equal to 90% of the material making it up.

Hardness of series 8 is 8.9 and its roughness is 20 Angströms. Those of series 3, used as base of comparison, are 8.4 and 20 Angströms.

Previously cleaned sub-layers are coated with a hydrophobic layer as in example 1.

Contact angle of a water drop on samples are shown in the table below.

Series	Initial	Boiling water test		Taber rounds		
		2 hr	4 hr	100	200	500
3	115°	105	82	90	80	76
7	117°	100	95	88	66	62
8	118°	96	92			
9	110°	79	77	92	88	86

This example illustrates the good chemical and mechanical resistance and abrasion resistance of coatings according to the invention. This result is obtained even with a small roughness of sub-layers.

EXAMPLE 4

Contact angle of a vaseline drop is measured on samples corresponding to series 4, 6 and 9. Results are as follows:

Series	Initial
4	85°
6	80°
9	72°

This example illustrates oleophobic properties of coatings according to the invention.

EXAMPLE 5

Two reference samples 1 and 2 of floated silica sodium calcic glass are covered with anti-reflective stacking. This stacking is a four-layer stacking composed of the following sequence: glass/Nb₂O₅ (2)/SiO₂ (3)/Nb₂O₅ (4)/SiO₂ (5). Successive deposits of thin layers are done with reactive cathodic pulverization assisted with magnetic field.

(End of page 6)

Both layers Nb₂O₅ with refraction index of about 2.3 are obtained with reactive pulverization in presence of oxygen from niobium targets; both SiO₂ layers with refraction index of about 1.47 are obtained with reactive pulverization in presence of oxygen from targets of silicon doped with boron or aluminum.

Geometric thickness in manometers of each layer of stacking is given in the table below.

	Thickness (nm)
Nb ₂ O ₅ (2)	12
SiO ₂ (3)	38
Nb ₂ O ₅ (4)	120
SiO ₂ (6)	87

On one of the samples, reference 1, SiO_2 layer (5), previously cleaned, is covered with a hydrophobic and oleophobic layer such as the one described in example 1. Thickness of hydrophobic and oleophobic layer is 15 Angströms and its refraction index equal to 1.3.

Sample 2 is devoid of hydrophobic layer.

These two samples are submitted to saline mist test. Value of light reflection R_L is measured in percents, according to illuminant D_{65} , with initial normal incidence and after 14 days in a saline atmosphere. Results are as follows:

Sample	Initial R_L	R_L after 14 days
1	0.5	1.0
2	0.5	10.7

This example illustrates improved durability of anti-reflective glass pane coated with a hydrophobic and oleophobic layer.

Claims

1. Glass pane comprising a glass substrate eventually covered, at least partly, with one or several layers and a coating comprising an essentially mineral sub-layer and a hydrophobic-oleophobic layer, characterized by the fact that density of mineral sub-layer is at least equal to 80% of the material making it up.
2. Glass pane according to claim 1, characterized by the fact that sub-layer hardness is greater than glass hardness.
3. Glass pane according to claim 1 whose sub-layer has a thickness ranging between 80 and 5,000 Angströms.
4. Glass pane according to any one of previous claims, characterized by the fact that sub-layer is made up with one of the materials of the group which includes: Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x with x ranging between 0 and 2. SiO_pC_q with p ranging between 1 and 2 and q between 0 or 1, alone or in combination.

5. Glass pane according to any one of previous claims, characterized by the fact that sub-layer mass density is at least equal 90% of the density of the material making it up.
6. Glass pane according any one of previous claims, characterized by the fact that sub-layer is obtained with pyrolysis.
7. Glass pane according to claims 1 to 6, characterized by the fact that sub-layer is conductive and allows evacuating electrostatic charges susceptible of accumulating on glass pane.
8. Glass pane according to any one of previous claims, characterized by the fact that sub-layer is made up with SnO_2 doped with fluorine.
9. Glass pane according to any one of previous claims, characterized by the fact that hydrophobic and oleophobic layer is obtained by means of at least one hydrolyzable fluorinated alkylsilane or a mixture of hydrolyzable fluorinated alkylsilanes and, eventually, other silanes.
10. Glass pane according to claim 9, characterized by the fact that fluorinated alkylsilane is a perfluoroalkylsilane with formula:

$$\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - (\text{CH}_2)_m - \text{SiX}_3$$
 wherein n is 0 to 12, m is 2 to 5, X is a hydrolyzable group.
11. Glass pane according to claim 9 or claim 10, characterized by the fact that hydrolyzable layer is a layer with a thickness ranging between 10 and 50 Angströms.
12. Glass pane comprising a glass substrate and a hydrophobic and oleophobic coating and resistant to abrasion comprising an essentially mineral sub-layer and a hydrophobic and oleophobic layer, characterized by the fact that contact angle of water drop on coating being submitted an abrasion of 500 rounds of grinding wheel according to standard ASTM 1044-78 is greater than 60° .
13. Glass pane comprising a glass substrate, a functional stacking whose last layer is an essentially mineral layer and whose density is at least equal to 80% of that of the material making it up, said last layer being covered, at least partially, with a hydrophobic and oleophobic layer.

14. Glass pane according to claim 13, characterized by the fact that hydrophobic and oleophobic layer is a layer according to claims 9 to 12.
15. Glass pane according to claims 13 or 14, characterized by the fact that last layer of functional stacking is a layer essentially made up with silicon oxide and, preferably, with silicon dioxide.
16. Glass pane according to claim 15, characterized by the fact that functional stacking is an anti-reflective layer or a low emissive and/or conductive layer.
17. Process for manufacturing glass pane according to claims 1 to 16, characterized by the fact that it particularly includes the following steps:
 - deposition of a hydrophobic and oleophobic layer on a dense and essentially mineral sub-layer after an eventual cleaning of this sub-layer by putting the substrate coated with sub-layer in contact with a solution containing at least one hydrolyzable fluorinated alkylsilane in a non-polar solvent system.
18. Process for manufacturing glass pane according any one of claims 1 to 12, characterized by the fact that it particularly includes the following steps:
 - eventual cleaning of substrate surface to be coated.
 - deposition an essentially mineral sub-layer whose density is at least equal to 80% of mass density of the material making it up.
 - eventual cleaning of sub-layer to be coated.
 - deposition of a hydrophobic and oleophobic layer on said cleaned sub-layer.

EUROPEAN SEARCH REPORT

EP 95 40 1671

DOCUMENTS CONSIDERED AS RELEVANT			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant parts	Relevant to claim No.	APPLICATION CLASSIFICATION (Int. Cl. ⁵)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9320 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 93-164191 & JP-A-05 097 477 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) April 20, 1993 * abstract *	1-5, 12,	C03C17/42
X	EP-A-0 545 201 (PPG INDUSTRIES, INC.) * page 2, line 36 - page 3, line 42 *	1-6, 9-18	
X	EP-A-0 166 363 ASAHI GLASS COMPANY, LTD.)) * page 5, line 8 - page 12, line 19 * * page 15, line 10 - page 16, line 12 *	1-6, 9-18	
P, X	US-A-5 368 892 (BERQUIER) November 29, 1994 *column 1, line 37 - column 3, line 65 *	1-18	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-386219 & JP-A-04 285 038 TOKAI RIKI DENKI KK) October 9, 1992 * abstract *		SEARCHED TECHNICAL FIELDS (INT.CL. ⁵)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-386216 & JP-A-04 285 035 TOKAI RIKI DENKI KK) October 9, 1992 * abstract *		C03C
The present report was established for all claims			
Place of search LA HAYE		Search completion date October 16, 1995	Examiner Van Bommel, L.
<p>CATEGORIES OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: particularly relevant by itself Y: particularly relevant in combination with another document of the same category A: technological background O: non-written distribution P: intercalary document</p> <p>T: theory or principle at the base of invention E: document from prior patent, but published at the deposited date or after this date D: cited in the application L: cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document</p>			

EUROPEAN SEARCH REPORT

EP 95 40 1671

DOCUMENTS CONSIDERED AS RELEVANT			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant parts	Relevant to claim No.	APPLICATION CLASSIFICATION (Int. Cl. ⁵)
A	PATENT ABSTRACT OF JAPAN Vol. 015 No. 100 (C-0813), March 11, 1991 & JP-A-02 311332 (SEKISUI CHEM CO LTD) DECEMBER 26, 1990 * abstract *	1-18	
			SEARCHED TECHNICAL FIELDS (INT.CL. ⁵)
The present report was established for all claims			
Place of search LA HAYE		Search completion date October 16, 1995	Examiner Van Bommel, L.
CATEGORIES OF CITED DOCUMENTS X: particularly relevant by itself Y: particularly relevant in combination with another document of the same category A: technological background O: non-written distribution P: intercalary document T: theory or principle at the base of invention E: document from prior patent, but published at the deposited date or after this date D: cited in the application L: cited for other reasons &: member of the same patent family, corresponding document			

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 692 463 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
17.01.1996 Bulletin 1996/03

(51) Int Cl.⁶: **C03C 17/42**

(21) Numéro de dépôt: **95401671.3**

(22) Date de dépôt: **12.07.1995**

(84) Etats contractants désignés:
BE DE ES FR GB IT SE

(30) Priorité: **13.07.1994 FR 9408734**

(71) Demandeur: **SAINT-GOBAIN VITRAGE**
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeurs:
• **Chartier, Pascal**
F-91400 Orsay (FR)

- **Azzopardi, Marie-José**
F-75009 Paris (FR)
- **Codazzi, Nathalie**
F-95120 Ermont (FR)
- **Chaussade, Pierre**
F-45600 Sully sur Loire (FR)
- **Nacoumenko, Yves**
F-45460 Bray en Val (FR)
- **Gauthier, Fabienne**
F-45600 Sully sur Loire (FR)
- **Guiselin, Olivier**
F-75016 Paris (FR)

(74) Mandataire:
Le Vaguerèse, Sylvain Jacques et al
F-93300 Aubervilliers Cédex (FR)

(54) **Vitrage hydrophobe multicouches**

(57) L'invention concerne un vitrage comprenant un substrat en verre éventuellement recouvert, au moins en partie, d'une ou plusieurs couches et un revêtement hydrophobe-oléophobe et résistant à l'abrasion comprenant

une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe-oléophobe. La densité de la sous-couche selon l'invention est au moins égale à 80 % de celle du matériau qui la constitue.

Description

L'invention concerne un vitrage « non-mouillable » et son procédé de fabrication.

Les vitrages dont il est question dans la suite sont constitués d'un verre minéral ou organique. Ils sont utilisés, en particulier, sur les véhicules, par exemple dans le domaine aéronautique, ferroviaire ou automobile. Ils peuvent aussi être utilisés dans le domaine du bâtiment.

La « mouillabilité » désigne la tendance des liquides polaires ou non-polaires à adhérer au vitrage en formant un film gênant. Elle désigne aussi la tendance à retenir les poussières de toutes natures.

La présence d'un film liquide ou de poussières altère la vision au travers du vitrage et diminue sa transparence.

Pour remédier à ces difficultés il est connu de couvrir les vitrages d'un revêtement non-mouillable.

Un revêtement connu est obtenu à partir d'un mélange constitué d'un perfluoroalkyle silane et d'un télomère oléfinique fluoré comme décrit dans la demande EP 452 723. Un autre revêtement connu est celui décrit dans la demande EP 492 545. Ce revêtement est à base d'un alkylsilane fluoré. Il est apparu que les propriétés de ces revêtements se dégradent dans le temps. C'est en particulier le cas sur les vitrages de véhicules qui subissent les contraintes climatiques (humidité, rayonnement U.V., ...), mais aussi des contraintes mécaniques dues, par exemple, au frottement d'essuie-glaces et/ou aux chiffons de polissage ou de nettoyage.

Pour améliorer la résistance aux contraintes climatiques, les demandes EP 497 189 et EP 476 510 décrivent un revêtement dont l'interface avec le vitrage est rendu irrégulier. La demande EP 497 189 décrit plus précisément la formation d'irrégularités de l'ordre du micron obtenues, soit par un traitement de surface du substrat, soit par la présence de particules sur le substrat ou incorporées dans une sous-couche ou dans la couche non-mouillable. La demande EP 476 510 décrit l'utilisation d'une sous-couche rendue irrégulière par une attaque à base d'acide fluorhydrique ou par l'action d'un plasma.

L'obtention de ces revêtements nécessite cependant une opération supplémentaire pour la formation de ces irrégularités. Par ailleurs, il est apparu que la résistance à l'abrasion de ces revêtements n'était pas entièrement satisfaisante.

L'invention a pour but un vitrage non-mouillable présentant une résistance améliorée aux contraintes climatiques et qui offre, par ailleurs, une résistance mécanique améliorée, notamment un vitrage qui conserve ses propriétés de non-mouillabilité malgré l'abrasion qu'il subit.

L'invention a également pour but un vitrage fonctionnel non-mouillable dont la durabilité est améliorée, notamment la résistance aux contraintes climatiques.

Le vitrage selon l'invention comprend un substrat, notamment un substrat en verre, éventuellement recouvert, au moins sur une partie, d'une ou plusieurs couches fonctionnelles et muni d'un revêtement comprenant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe et oléophobe. La densité de la sous-couche selon l'invention est au moins égale à 80 % de la densité massique du matériau qui la constitue.

Par « densité massique », on entend la densité des formes cristallines du matériau constituant la sous-couche. La sous-couche selon l'invention présente une forte densité, de préférence supérieure à 90 % de la densité massique du matériau qui la constitue.

Les sous-couches envisagées selon l'invention sont des sous-couches essentiellement minérales, c'est-à-dire dont la proportion en éléments carbonés est minoritaire. Elles sont constituées essentiellement d'un matériau choisi parmi les matériaux suivants : Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x avec x compris entre 0 et 2, SiO_pC_q avec p compris entre 1 et 2 et q étant 0 ou 1, seuls ou en combinaison.

Avantageusement la sous-couche selon l'invention est également très dure. Sa dureté est de préférence supérieure à celle du verre. Elle présente avantageusement une structure cristalline.

L'amélioration constatée selon l'invention est vraisemblablement à rapprocher du nombre et du type de liaisons qui s'établissent entre les sous-couches et la couche hydrophobe et oléophobe. Elles mettent en effet en jeu des configurations atomiques correspondant à des liaisons fortes de type covalent. En outre, les caractéristiques mécaniques des sous-couches confèrent une résistance à l'abrasion améliorée au revêtement de l'invention. Sans que l'invention soit liée par cette interprétation, la sous-couche est alors capable d'absorber les contraintes mécaniques qui se propagent prioritairement en son sein.

Pour obtenir ce résultat, il convient de former des sous-couches d'épaisseurs convenables. Les sous-couches utilisées selon l'invention présentent, de préférence, une épaisseur qui n'est pas inférieure à 80 Angströms. Par ailleurs, un accroissement de l'épaisseur au-delà d'une certaine limite n'apporte plus d'avantage sensible et peut dégrader les qualités de transparence du vitrage. Pour cette raison, on préfère utiliser des couches dont l'épaisseur ne dépasse pas 5000 Angströms.

Selon une variante avantageuse, la sous-couche est conductrice, susceptible par exemple d'évacuer les charges électrostatiques présentes sur une face du vitrage. Le revêtement selon l'invention allie ainsi deux fonctions, à savoir : une protection électrostatique du vitrage et une fonction non-mouillable. La sous-couche peut être à base d'un oxyde métallique conducteur. Elle peut également être dopée par un constituant pour lui conférer des propriétés conductrices.

satisfaisantes. Il s'agit, de préférence, d'une sous-couche à base d'oxyde d'étain dopé au fluor, dont le taux de porteurs est compris entre 10^{19} et 10^{21} par cm^3 .

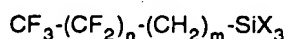
Pour former les sous-couches utilisées selon l'invention, les techniques connues pour la formation de telles couches sont généralement applicables. Il est ainsi possible d'utiliser une technique de dépôt sous vide (évaporation thermique, pulvérisation cathodique...). Il peut aussi s'agir de techniques par décomposition thermique ou ionique du type CVD (Chemical Vapour Deposition), de CVD plasma, ou encore de couches formées par pyrolyse de poudres, de solutions ou de vapeurs.

Les sous-couches formées par pyrolyse conviennent particulièrement bien à la mise en oeuvre de l'invention compte tenu du fait que ces couches sont fortement adhérentes au substrat, présentent une grande compacité et sont cristallines.

La sous-couche selon l'invention peut être située sur le substrat en verre ou sur tout type de couche, par exemple une couche mince pouvant faire partie éventuellement d'un empilement de couches.

Selon l'invention, on utilise avantageusement pour couche non-mouillable une couche constituée essentiellement d'alkylsilanes fluorés hydrolysables. Il s'agit, de préférence, de couches de type monomoléculaire obtenues à partir d'au moins un alkylsilane fluoré dont la chaîne carbonée, éventuellement ramifiée, comporte au moins six atomes de carbone, le carbone de la ou des extrémités étant entièrement substitué par du fluor. La couche peut également être obtenue à partir d'alkylsilanes fluorés ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et, éventuellement, d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et de silanes du type SiX_4 dans lequel X est une fonction hydrolysable.

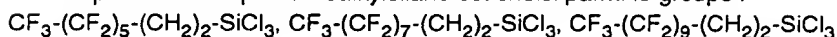
L'alkylsilane fluoré est de préférence un perfluoroalkylsilane de forme générale :



dans laquelle :

- n est 0 à 12
- m est 2 à 5
- X est un groupement hydrolysable, par exemple un groupement chloré ou alkoxy.

De préférence le perfluoroalkylsilane est choisi parmi le groupe :



Les organosilanes du type indiqué ci-dessus présentent la particularité de se fixer sur la sous-couche par l'intermédiaire de sites réactifs superficiels de la sous-couche.

En choisissant les conditions de mise en oeuvre convenablement, il se forme des couches dites monomoléculaires bidimensionnelles d'une épaisseur comprise entre 10 et 50 Angströms. La structure générale de ces couches est, pour chaque organosilane, une liaison covalente au point de fixation sur la sous-couche et deux liaisons covalentes avec des molécules d'organosilane voisines par les deux autres fonctions hydrolysables. La couche ainsi formée est une monocouche à motifs polysiloxanes dans laquelle les organosilanes ont été greffés régulièrement.

La couche monomoléculaire présente, vers l'extérieur, les chaînes fluorocarbonées suivant un arrangement régulier, l'extrémité des chaînes constituant la face externe du vitrage revêtu. Selon l'invention, au moins les extrémités des chaînes sont fluorées ce qui leur confère, non seulement un caractère hydrophobe particulièrement marqué, mais aussi une grande résistance au vieillissement lorsque le vitrage est soumis au rayonnement U.V.

On obtient selon l'invention un revêtement dont la durabilité, en termes de résistance mécanique et chimique, est améliorée. L'angle de contact d'une goutte d'eau avec le revêtement de l'invention est supérieur à 60° et, avantageusement, supérieur à 75° après que le revêtement ait subi une abrasion de 500 tours de meule selon la norme ASTM D 1044-78 ou après que le revêtement ait été maintenu 4 heures dans l'eau bouillante déminéralisée.

L'invention concerne également le procédé d'obtention d'un tel revêtement.

Le procédé comprend notamment les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche hydrophobe sur un substrat muni d'une sous-couche dense et essentiellement minérale, après un éventuel nettoyage de ladite sous-couche, par mise en contact du substrat muni de la sous-couche avec une solution contenant au moins un alkylsilane fluoré dans un solvant non-polaire. Il peut s'agir d'une solution à base d'un alkylsilane fluoré ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et, éventuellement, d'autres silanes.

Les nettoyages et notamment celui de la sous-couche sont des étapes importantes car elles déterminent le nombre de sites réactifs susceptibles d'établir une liaison entre le substrat et la sous-couche et entre la sous-couche et la couche. Il va de soi que, plus le nombre de sites est grand, plus le revêtement est fixé solidement au substrat et notamment la couche solidement fixée au substrat. Le nettoyage permet l'élimination des contaminations absorbées s'opposant à une bonne fixation. Il est à noter qu'une sous-couche déposée sous vide ne nécessite pas de nettoyage car on peut considérer qu'elle est propre à sa sortie de la cloche sous vide.

Un procédé d'obtention du vitrage selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- éventuel nettoyage de la surface du substrat à enduire,
- 5 • dépôt d'une sous-couche essentiellement minérale, la densité de la sous-couche étant au moins égale à 80 % de la densité massique du matériau qui la constitue,
- éventuel nettoyage de la sous-couche à revêtir,
- 10 • dépôt d'une couche hydrophobe et oléophobe sur ladite sous-couche nettoyée.

Le dépôt de la sous-couche est obtenu par décomposition de molécules et, avantageusement, par pyrolyse.

Le dépôt de la couche non mouillable s'effectue par mise en contact du substrat revêtu de la sous-couche avec une solution à base d'alkylsilane fluoré ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés et, éventuellement, d'autres silanes dans un système solvant non-polaire. Le temps de réaction est compris entre 5 et 30 minutes et, de préférence, de l'ordre de 10 minutes.

La solution comprend un alkylsilane de type décrit ci-dessus, dont la concentration varie de $2 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l dans un système solvant non-polaire. Le choix du solvant n'est pas indifférent et influe sur le taux d'alkylsilanes greffés sur le substrat. Le système de solvant est constitué d'au moins 80 % en volume de solvant non polaire et de 20 % de solvant(s) chloré(s). Le solvant non-polaire comporte, de préférence, une chaîne carbonée dont la longueur est du même ordre de grandeur que celle de l'organosilane utilisé. En autres termes, le nombre de carbones du solvant est globalement identique, à deux ou trois carbones près, au nombre de carbones présents dans la chaîne carbonée de l'organosilane. Le solvant non-polaire est, de préférence, choisi parmi le n-héxadécane ou l'iso-octane, le solvant chloré est, de préférence, choisi dans le groupe comprenant le dichlorométhane, le trichlorométhane, le trichloroéthane, le trichloroéthylène, le trichlorotrifluoroéthane et le tétrachlorure de carbone. Un système particulièrement préféré pour la mise en oeuvre de l'invention est composé d'un solvant non-polaire.

Une fois traité, le support est prêt à être utilisé sans qu'un traitement thermique ultérieur ne soit nécessaire.

Selon une variante de l'invention, la couche hydrophobe et oléophobe est déposée sur au moins une partie d'une sous-couche essentiellement minérale dont la densité est égale à au moins 80 % de la densité du matériau qui la constitue, cette sous-couche faisant partie d'un empilement fonctionnel ou étant elle-même une couche fonctionnelle.

Selon une variante préférée, la sous-couche est constituée essentiellement d'oxyde de silicium et, en particulier, de dioxyde de silicium.

On comprend par couche fonctionnelle ou empilement fonctionnel, une couche ou un empilement conférant des propriétés particulières au vitrage, notamment des propriétés thermiques, optiques ou électriques.

Comme empilement fonctionnel on peut citer, par exemple, un empilement antireflet, un empilement bas émissif et/ou conducteur ou tout autre type d'empilement.

Le vitrage selon l'invention présente, outre les propriétés conférées par l'empilement fonctionnel, des propriétés hydrophobes et oléophobes. En outre, la résistance aux conditions climatiques de l'empilement fonctionnel, en particulier de la couche à base d'oxyde de silicium, est améliorée par la présence de la couche hydrophobe et oléophobe. Cette amélioration est notamment sensible pour les couches fonctionnelles déposées, par exemple, sous vide et utilisées en tant que couches extérieures, c'est-à-dire les couches soumises aux conditions climatiques.

Selon une variante préférée de l'invention, le vitrage comprend un substrat en verre, un empilement antireflet dont la dernière couche, c'est-à-dire la plus éloignée du substrat est une couche dense constituée essentiellement d'oxyde de silicium et une couche hydrophobe et oléophobe constituée essentiellement d'alkylsilanes fluorés hydrolysables telle que décrite ci-dessus. L'empilement antireflet est constitué d'une alternance de couches minces à haut et bas indices de réfraction en un matériau diélectrique, la dernière couche étant une couche bas indice en oxyde de silicium. Les couches dites bas indice ont, de préférence, un indice de réfraction compris entre 1,38 et 1,65. Les couches dites à haut indice ont un indice de réfraction supérieur à 1,85 et, de préférence, compris entre 2 et 2,45.

Un empilement préféré de l'invention est celui décrit dans la demande de brevet WO 92/04185, incorporé par référence dans la demande, dans lequel la couche à haut indice est une couche à base d'oxyde de niobium et la couche bas indice est une couche à base d'oxyde de silicium. Ces couches sont déposées, par exemple, par des techniques sous vide connues, du type pulvérisation cathodique réactive. Eventuellement, une couche intermédiaire peut être prévue entre l'empilement et le substrat, par exemple une couche écran à la diffusion des alcalins telle que décrite dans la demande non publiée FR 95/02102, incorporée par référence dans la présente demande.

Un tel empilement a pour fonction de diminuer la réflexion lumineuse du vitrage donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit donc s'accroître son ratio lumière transmise/lumière réfléchie, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui.

Selon une autre variante de l'invention, l'empilement fonctionnel est un empilement bas émissif et/ou conducteur.

Un tel empilement comprend au moins une couche conductrice et/ou basse émissive à base d'oxyde métallique, notamment un oxyde métallique dopé, par exemple d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ou l'oxyde d'étain dopé au fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Un tel empilement est, par exemple, décrit dans les demandes de brevets EP 544 577 et EP 500 445.

Selon une variante préférée de l'invention, l'empilement est celui décrit dans la demande FR 2 704 545, incorporée par référence dans la présente demande.

Il comprend outre la couche conductrice et/ou basse émissive à base d'oxyde(s) métallique(s), un revêtement interne d'épaisseur géométrique variable comprise entre 90 nm et 135 nm et d'indice de réfraction compris entre 1,65 et 1,90. Cette couche interne est située entre le substrat et la couche conductrice et/ou basse émissive. Cette dernière est revêtue d'une couche « externe » d'épaisseur géométrique comprise entre 80 et 110 nm et d'indice de réfraction compris entre 1,40 et 1,65 et qui est constituée essentiellement d'oxyde de silicium. Le revêtement interne est, quant à lui, constitué de préférence d'un oxycarbure et/ou oxynitride de silicium.

Un tel empilement, dans le domaine du bâtiment, a pour fonction d'accroître le taux de réflexion du vitrage, côté intérieur de la pièce, dans l'infrarouge lointain, rayonnement émis par la pièce. Cela permet d'améliorer le confort des habitants, notamment en hiver, en réduisant les pertes énergétiques dues, pour une part, à une fuite de ce rayonnement vers l'extérieur à travers le vitrage. On peut aussi utiliser ce produit pour ses propriétés de faible résistivité, par exemple pour former des vitrages chauffants en prévoyant des arrivées de courant, notamment en tant que pare-brise ou lunette arrière chauffante dans une automobile.

Bien entendu, tout autre type d'empilement fonctionnel de couches ou une couche fonctionnelle peut être envisagé (e) selon l'invention dans la mesure où la dernière couche, c'est-à-dire la plus éloignée du substrat, est une couche essentiellement minérale dont la densité est égale à au moins 80 % de celle du matériau qui la constitue.

Les vitrages préparés avec les revêtements selon l'invention sont, à la fois, fortement hydrophobes et oléophobes. Ils résistent bien au rayonnement U.V., aux agressions chimiques et à l'abrasion mécanique. Ils sont avantageusement utilisés comme vitrages anti-pluie, anti-givre, anti-salissure... ou comme vitrages fonctionnels dont la durabilité est améliorée présentant, en outre, des propriétés hydrophobes et oléophobes. Ils sont particulièrement utiles comme vitrages dans des véhicules terrestres, aéronautiques ou pour des bâtiments.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent les caractéristiques et avantages de l'invention :

- l'exemple 1 compare la durabilité du revêtement de l'invention à celle d'un revêtement inapproprié,
- les exemples 2 et 3 illustrent la durabilité améliorée d'un revêtement selon l'invention.
- l'exemple 4 illustre les propriétés d'oléophobie du revêtement de l'invention,
- l'exemple 5 illustre la durabilité améliorée d'un vitrage antireflet.

La durabilité du revêtement selon l'invention est mesurée par plusieurs tests.

La résistance chimique est mesurée soit par le test à l'eau bouillante, soit par le test dit au brouillard salin.

Le test à l'eau bouillante consiste à plonger dans de l'eau déminéralisée bouillante l'échantillon testé pendant un temps donné. On mesure alors l'angle de contact d'une goutte d'eau sur l'échantillon.

Le test au brouillard salin est décrit dans la norme ISO 9227 et consiste à plonger le substrat dans un brouillard salin neutre à partir de sel de NaCl à 50 g/l, à une température de 35°C et un pH compris entre 6,5 et 7,2.

La résistance à l'abrasion est mesurée au test de Taber selon la norme ASTM D 1044-78. Les échantillons sont soumis à l'action d'une meule de type CS-10F sous une charge de 500 g. Après un nombre donné de tours, l'angle de contact d'une goutte d'eau est mesuré.

La résistance à l'abrasion est aussi mesurée en soumettant un échantillon de 30 x 30 cm² à un balayage d'es-sui-glace. La force appliquée par le balai sur l'échantillon est d'environ 45 N, la cadence du balai est de 111 cycles/min, un cycle étant un mouvement d'aller et retour du balai. La dureté du balai est, quant à elle, égale à environ 70 Shore A.

La dureté est mesurée par le test « Airco » selon lequel on abrase la couche à tester pendant 10 tours par une meule sous une charge de 500 g en utilisant la machine de Taber ASTM 1044-78 et on compte le nombre de rayures formées avec un microscope grossissant 50 fois l'échantillon observé. La dureté est exprimée par la formule :

$$D = 10 - 0,18 R$$

dans laquelle R est la moyenne du nombre de rayures comptées dans quatre carrés de 2,54 cm de côté.

La rugosité de la sous-couche est mesurée avec un profilomètre « Talystep » commercialisé par Flank Precision Industry. Une pointe de diamant affleure la surface de l'échantillon et enregistre les variations d'amplitude correspondant aux rugosités présentes. Pour les mesures faites, le rayon de courbure de la pointe est de 5 microns, la charge est de 30 mg et la vitesse est de 5 microns par seconde. L'amplitude de pic à vallée, représentative des rugosités observées, a été mesurée sur une longueur de 50 µm.

EXEMPLE 1

Des échantillons de verre flotté silico-sodo-calcique sont minutieusement nettoyés. La densité du verre est de 2,4 g/cm³.

Une première série d'échantillons est traitée au moyen d'une solution de décane contenant 4.10⁻³ mol/l d'un perfluorosilane de formule CF₃-(CF₂)₇-(CH₂)₂-SiCl₃. L'épaisseur de la couche obtenue, mesurée par réflectométrie des rayons X, est d'environ 15 Angströms.

Une deuxième série d'échantillons est préparée en déposant une couche de silice par Chemical Vapour Deposition Plasma (CVD Plasma). D'après le spectre infrarouge, la sous-couche de SiO₂ obtenue n'a pas une forte densité massique et constitue une sous-couche inappropriée selon l'invention. Cette sous-couche est nettoyée et recouverte de la même couche que la première série d'échantillons.

Dans la troisième série on utilise des verres revêtus d'une sous-couche SiO₂ obtenue par mise en contact du substrat dans une solution supersaturée en silice obtenue par ajout d'eau et d'un gel de silice dans de l'acide hydrofluorhydrique jusqu'à ce que la concentration d'acide hydrofluorhydrique soit égale à 2.5 mol/l. L'épaisseur de la sous-couche est d'environ 450 Angströms et sa densité d'environ 2,3 g/cm³, c'est-à-dire égale à la densité massique de la silice (structure cristalline de type cristobalite). La sous-couche préalablement nettoyée est revêtue de la même couche hydrophobe que pour les séries précédentes.

Les angles de contact d'une goutte d'eau sont respectivement 110, 105 et 115°. Après 2 puis 4 heures dans l'eau bouillante, les angles mesurés sont respectivement de 60° et inférieur à 60° pour la première série, de 105 et 82° pour la série correspondant à l'invention et de 20° après deux heures dans l'eau bouillante pour la deuxième série.

Contrairement aux revêtements correspondant aux séries 1 et 2, le revêtement selon l'invention présente un angle de contact supérieur à 60° après 2 heures, voire 4 heures, dans l'eau bouillante.

Par ailleurs, des échantillons correspondant aux séries 1 et 3 sont soumis à des tests d'abrasion.

Les angles de contact d'une goutte d'eau mesurés sur les échantillons sont les suivants :

Série	Taber tours		
	100	200	500
1	75	65	< 60
3	90	81	76

En outre, le test de l'essuie-glace est effectué sur la série 1. Après 15.000 cycles, l'angle de contact d'une goutte d'eau est inférieur à 60°, un cycle correspondant à un mouvement d'aller et retour du balai.

Cet exemple illustre la résistance améliorée de la sous-couche selon l'invention, l'angle de contact étant supérieur à 60° après un test d'abrasion ou de résistance chimique.

EXEMPLE 2

Trois séries de plaques sont préparées comme à l'exemple précédent, exceptée la nature des sous-couches.

La quatrième série d'échantillons comporte une sous-couche de SnO₂ dopée au fluor déposée par pyrolyse liquide. Le précurseur est le dibutyloxyde d'étain et l'acétate d'ammonium dans un solvant organique comme décrit dans le brevet FR 1 036 647.

La cinquième série d'échantillons comprend des plaques ayant une sous-couche de SnO₂ obtenue par pyrolyse liquide.

La sixième série comprend des plaques ayant deux sous-couches. La première sous-couche est de SiO_pC_q (avec 1 < p < 2 et 0 < q < 1) déposée par CVD plasma, et une sous-couche SnO₂ dopée au fluor déposée par pyrolyse, comme décrit dans la demande de brevet FR 93/01545. L'épaisseur de l'ensemble constitué par ces sous-couches est de 1000 à 4000 Angströms.

Les densités des sous-couches sont de l'ordre de 6,3 g/cm³ pour les séries 4, 5 et 6. Celle-ci est à comparer à la densité de l'oxyde d'étain qui est de 6,9 g/cm³. Autrement dit, la densité des sous-couches est de plus de 90 % de celle du matériau de référence.

Les duretés mesurées selon le test Airco sont respectivement 8,9 ; 9,1 et 8,6 pour les séries 4, 5 et 6. Elles sont supérieures à celle du verre qui est de 7,3.

La rugosité des plaques des séries 4, 5 et 6 est de 180, 240 et 300 Angströms. Cette rugosité est relativement importante. Elle est liée à la nature et au mode d'obtention de ces sous-couches.

Ces plaques sont ensuite nettoyées et revêtues de la même couche hydrophobe qu'à l'exemple 1. Les essais de résistance sont reportés dans le tableau suivant, donnant les angles de contact d'une goutte d'eau avant le test et après

le test de résistance.

Série	Initial	Test à l'eau bouillante			Taber tours		
		2 h	4 h	8 h	100	200	500
4	120°	115	106	105	95	90	85
5	118	106	108	85	89	90	86
6	115	105	95	90	90	90	90

Le test de l'essuie-glace est effectué sur la série 4. Après 100.000 cycles, l'angle de contact d'une goutte d'eau est de 90° et de 80° après 160.000 cycles, un cycle correspondant à un aller et retour du balai.

Ces exemples montrent l'amélioration obtenue en utilisant une sous-couche selon l'invention.

EXEMPLE 3

Trois séries de plaques sont préparées comme à l'exemple 2, à l'exception de la nature des sous-couches.

Les séries 7, 8 et 9 correspondent à des sous-couches à base SiO_pC_q , TiO_2 et Ta_2O_5 .

Les sous-couches à base de TiO_2 et Ta_2O_5 sont obtenues par dépôt sous vide. Leur épaisseur est de quelques centaines d'Angströms. La sous-couche SiO_pC_q (avec $1 < p < 2$ et $0 < q < 1$) est obtenue par Chemical Vapour Deposition.

Les densités mesurées sont respectivement 2,1 ; 3,6 et 7,4 pour les séries 7, 8 et 9. Les densités massiques des constituants correspondant sont 2,3 ; 3,8 (structure cristalline de type anatase) et 8,2. La densité des sous-couches est au moins égale à 90 % des matériaux qui les constituent.

La dureté de la série 8 est de 8,9 et sa rugosité est de 20 Angströms. Celles de la série 3, servant de base de comparaison, sont 8,4 et 20 Angströms.

Les sous-couches préalablement nettoyées sont revêtues d'une couche hydrophobe comme à l'exemple 1.

Les angles de contact d'une goutte d'eau sur les échantillons sont reportés dans le tableau suivant.

Série	Initial	Test à l'eau bouillante		Taber tours		
		2 h	4 h	100	200	500
3	115	105	82	90	80	76
7	117	100	95	88	66	62
8	118	96	92			
9	110	79	77	92	88	86

Cet exemple illustre la bonne résistance chimique et mécanique et à l'abrasion des revêtements selon l'invention. Ce résultat est obtenu même avec une faible rugosité des sous-couches.

EXEMPLE 4

L'angle de contact d'une goutte de vaseline est mesuré sur des échantillons correspondant aux séries 4, 6 et 9. Les résultats sont les suivants :

Série	Initial
4	85°
6	80°
9	72°

Cet exemple illustre les propriétés d'oléophobie des revêtements selon l'invention.

EXEMPLE 5

Deux échantillons, référencés 1 et 2, de verre flotté silico-sodo-calcique sont recouverts d'un empilement antireflet. Cet empilement est un empilement quadricouches composé de la séquence suivante : verre/ Nb_2O_5 (2)/ SiO_2 (3)/ Nb_2O_5 (4)/ SiO_2 (5). Les dépôts successifs de couches minces se font par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique.

Les deux couches de Nb_2O_5 d'indice de réfraction d'environ 2,3 sont obtenues par pulvérisation réactive en présence d'oxygène à partir de cibles de niobium ; les deux couches de SiO_2 d'indice de réfraction d'environ 1,47 sont obtenues par pulvérisation réactive en présence d'oxygène à partir de cibles de silicium dopé au bore ou à l'aluminium.

L'épaisseur géométrique en nanomètres de chacune des couches de l'empilement est donnée dans le tableau suivant :

	épaisseur (nm)
Nb_2O_5 (2)	12
SiO_2 (3)	38
Nb_2O_5 (4)	120
SiO_2 (5)	87

Sur l'un des échantillons, référencé 1, la couche SiO_2 (5), préalablement nettoyée, est recouverte d'une couche hydrophobe et oléophobe telle que décrite dans l'exemple 1. L'épaisseur de la couche hydrophobe et oléophobe est de 15 Angströms et son indice de réfraction égal à 1,3.

L'échantillon 2 est démunie de la couche hydrophobe.

Ces deux échantillons sont soumis au test de brouillard salin. On mesure la valeur de réflexion lumineuse R_L en pourcentages, selon l'illuminant D_{65} , à incidence normale initiale et après 14 jours passés dans une atmosphère saline. Les résultats sont les suivants :

Echantillon	R_L initial	R_L après 14 jours
1	0,5	1,0
2	0,5	10,7

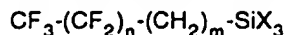
Cet exemple illustre la durabilité améliorée d'un vitrage antireflet revêtu d'une couche hydrophobe et oléophobe.

Revendications

- Vitrage comprenant un substrat en verre éventuellement recouvert, au moins sur une partie, d'une ou plusieurs couches et un revêtement comprenant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe-oléophobe, caractérisé en ce que la densité de la sous-couche minérale est au moins égale à 80 % de celle du matériau qui la constitue.
- Vitrage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dureté de la sous-couche est supérieure à celle du verre.
- Vitrage selon la revendication 1 dont la sous-couche présente une épaisseur comprise entre 80 et 5000 Angströms.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sous-couche est constituée d'un des matériaux du groupe comprenant : Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO_3 , V_2O_5 , Y_2O_3 , TiN , SiO_x avec x compris entre 0 et 2, SiO_pC_q seuls ou en combinaison, avec p compris entre 1 et 2, et q compris entre 0 et 1.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité massique de la sous-couche est au moins 90 % de la densité du matériau qui la constitue.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sous-couche est obtenue par pyrolyse.
- Vitrage selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la sous-couche est conductrice et permet d'évacuer les charges électrostatiques susceptibles de s'accumuler sur le vitrage.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sous-couche est constituée de SnO_2 dopé au fluor.
- Vitrage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche hydrophobe-oléophobe est obtenue au moyen d'au moins un alkylsilane fluoré hydrolysable ou d'un mélange d'alkylsilanes fluorés hydrolysa-

bles et, éventuellement, d'autres silanes.

10. Vitrage selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'alkylsilane fluoré est un perfluoroalkylsilane de formule :



dans laquelle n est 0 à 12, m est 2 à 5, X est un groupe hydrolysable.

11. Vitrage selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce que la couche hydrophobe est une couche d'une épaisseur comprise entre 10 et 50 Angströms.

12. Vitrage comprenant un substrat en verre et un revêtement hydrophobe-oléophobe et résistant à l'abrasion comprenant une sous-couche essentiellement minérale et une couche hydrophobe-oléophobe, caractérisé en ce que l'angle de contact d'une goutte sur le revêtement ayant subi une abrasion de 500 tours de meule selon la norme ASTM D 1044-78 est supérieur à 60°.

13. Vitrage comprenant un substrat en verre, un empilement fonctionnel dont la dernière couche est une couche essentiellement minérale dont la densité est égale à au moins 80 % de celle du matériau qui la constitue, ladite dernière couche étant recouverte, au moins partiellement, par une couche hydrophobe et oléophobe.

14. Vitrage selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche hydrophobe et oléophobe est une couche selon les revendications 9 à 12.

15. Vitrage selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que la dernière couche de l'empilement fonctionnel est une couche constituée essentiellement d'oxyde de silicium et, de préférence, de dioxyde de silicium.

16. Vitrage selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'empilement fonctionnel est choisi parmi un empilement antireflet ou un empilement bas émissif et/ou conducteur.

17. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend notamment les étapes suivantes :

- dépôt d'une couche hydrophobe et oléophobe sur une sous-couche dense et essentiellement minérale après un éventuel nettoyage de cette dernière par mise en contact du substrat revêtu de la sous-couche avec une solution contenant au moins un alkylsilane fluoré hydrolysable dans un système solvant non-polaire.

18. Procédé de fabrication d'un vitrage selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend notamment les étapes suivantes :

- éventuel nettoyage de la surface du substrat à enduire,
- dépôt d'une sous-couche essentiellement minérale, la densité de la sous-couche étant au moins égale à 80 % de la densité massique du matériau qui la constitue,
- nettoyage éventuel de la sous-couche à revêtir,
- dépôt d'une couche hydrophobe et oléophobe sur ladite sous-couche nettoyée.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1671

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9320 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 93-164191 & JP-A-05 097 477 (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) , 20 Avril 1993 * abrégé *	1-5, 12, 13, 15-18	C03C17/42
X	EP-A-0 545 201 (PPG INDUSTRIES, INC.) * page 2, ligne 36 - page 3, ligne 42 *	1-6, 9-18	
X	EP-A-0 166 363 (ASAHI GLASS COMPANY, LTD.) * page 5, ligne 8 - page 12, ligne 19 * * page 15, ligne 10 - page 16, ligne 12 *	1-6, 9-18	
P, X	US-A-5 368 892 (BERQUIER) 29 Novembre 1994 * colonne 1, ligne 37 - colonne 3, ligne 65 *	1-18	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-386219 & JP-A-04 285 038 (TOKAI RIKI DENKI KK) , 9 Octobre 1992 * abrégé *	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 92-386216 & JP-A-04 285 035 (TOKAI RIKI DENKI KK) , 9 Octobre 1992 * abrégé *	1-18	C03C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 Octobre 1995	Examineur Van Bommel, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1671

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015 no. 100 (C-0813) , 11 Mars 1991 & JP-A-02 311332 (SEKISUI CHEM CO LTD) 26 Décembre 1990, * abrégé * -----	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 Octobre 1995	Examineur Van Bonnel, L
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			